

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-29718

(P2002-29718A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 01 J 19/08		B 01 J 19/08	K 4 G 0 7 5
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
3/00		3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-247974(P2000-247974)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 594207791

畑中 武史

東京都三鷹市深大寺1-5-4

(72) 発明者 畑中 武史

東京都三鷹市深大寺1-5-4

Fターム(参考) 4G046 CA00 CB01 CC03 CC08

4G075 AA23 AA27 AA62 BB03 BD14

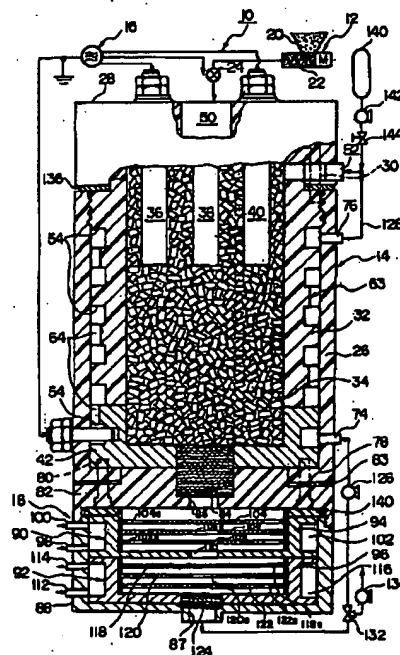
CA02 CA17 CA48 CA54

(54) 【発明の名称】 フラーレンおよびカーボンナノチューブの製造法およびその装置

(57) 【要約】

【目的】 安価な炭素原料から連続的に大量生産が可能なフラーレンおよびカーボンナノチューブの製造法およびその製造装置を提供することを目的とする。

【構成】 この発明のフラーレン製造法および製造装置において、密閉容器32のアークプラズマ室34内に棒状三相交流電極36、38、40と中性電極42とを間隔をおいて配置し、アークプラズマ室34内に粒状炭素材と金属触媒との混合物を充填した後、プラズマガスの存在下で、三相交流電極36、38、40と中性電極42との間に三相交流電力を供給し、粒状炭素材と金属触媒の混合物の隙間内に連続的に変化するアークプラズマを発生させて金属触媒蒸気の存在下で炭素蒸気を生成し、フィルタ84で炭素蒸気を分離して凝縮器18でフラーレンを分離回収する。プラズマガスはポンプ126により排熱回収部63を経て、ガス供給口52からアークプラズマ室34内に循環される。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 密閉容器に形成されたアークプラズマ室内に棒状多相交流電極を配置する工程と；

(b) アークプラズマ室内に炭素原料を充填する工程と；

(c) アークプラズマ室の上部から下部にプラズマガスを導入する工程と；

(d) 多相交流電極に多相交流電力を供給して炭素原料の隙間に連続的に多相交流アークプラズマを発生させて炭素蒸気と煤を生成する工程と；

(e) 煤から炭素蒸気とプラズマガスとの混合ガスを分離する工程と；

(f) 混合ガスを冷却して炭素蒸気を凝縮させてフラーレンを回収するとともにプラズマガスを分離する工程と；からなるフラーレンの製造法。

【請求項2】請求項1において、工程(f)が第一の温度領域で炭素蒸気を凝縮して高次フラーレンを分離回収する第一回収工程と；第二温度領域で炭素蒸気を凝縮して低次フラーレンを回収するとともにプラズマガスを分離する第二回収工程と；からなるフラーレンの製造法。

【請求項3】請求項2において、さらに、工程(f)で分離されたプラズマガスを密閉容器の外周で予熱した後、アークプラズマ室に循環させる工程と；からなるフラーレンの製造法。

【請求項4】請求項1または2において、炭素原料が粒状炭素材と触媒金属からなるフラーレンの製造法。

【請求項5】(a) ケーシングと；

(b) ケーシングに収納されていて内部にアークプラズマ室を有する密閉容器と；

(c) アークプラズマ室内に配置された棒状多相交流電極と；

(d) アークプラズマ室内に炭素原料を充填するための原料供給口と；

(e) アークプラズマ室内にプラズマガスを導入するガス供給口と；

(f) 多相交流電極に多相交流電力を供給することにより炭素原料の隙間に連続的に多相交流アークプラズマを発生させて炭素蒸気と煤とを生成させる多相交流電源と；

(g) アークプラズマ室内の下流側に配置されていて煤から炭素蒸気とプラズマガスとの混合ガスを分離するフィルタと；

(h) フィルタの下流側に配置されていて混合ガスを凝縮してフラーレンとプラズマガスを分離する凝縮器と；を備えるフラーレン製造装置。

【請求項6】請求項5において、さらに、アークプラズマ室の上部に棒状電極が配置され、さらに、アークプラズマ室の下部に配置されていて多相交流電源の中性点に接続されている中性電極を備えているフラーレン製造装置。

【請求項7】請求項5または6において、凝縮器が第一温度領域で炭素蒸気を凝縮して高次フラーレンを回収する高温回収部と、高温回収部の後流側に配置されていて第二温度領域で炭素蒸気を凝縮して低次フラーレンを回収するとともにプラズマガスを分離する低温回収部とを備えるフラーレン製造装置。

【請求項8】請求項1または2において、さらに、密閉容器の外周に形成された冷却通路からなる排熱回収部と、凝縮器から排出されたプラズマガスを冷却通路を介して不活性ガス供給口に循環させるポンプを備えるフラーレン製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はフラーレンおよびカーボンナノチューブの製造法に関し、とくに、フラーレンおよびカーボンナノチューブの大量生産法およびその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】米国特許第5、227、038号、第5、393、955号、第5、493、094号には不活性ガス雰囲気中で対向炭素棒電極間でアーク放電させ、炭素蒸気を生成してこれを凝縮してフラーレンを合成するようにしたフラーレン製造法が提案されている。これら製造法において、炭素棒を加熱するためのアークプラズマの発生領域が極めて小さいため、単位時間当たりの炭素蒸気の発生量が少なく、したがって、フラーレンを大量生産することができなかった。

【0003】米国特許第5、300、203号には密閉容器内で炭素原料にレーザ照射することにより、炭素を蒸発させてフラーレンを合成するようにしたフラーレン製造法が提案されている。この製造法において、レーザの照射領域が小さいため、炭素蒸気の発生量を増加させることができず、フラーレンを大量に生産することはできなかった。

【0004】米国特許第5、876、684号にはプラズマフレーム中に粒状炭素原料を供給してフラーレン含有煤を発生させて反応容器の内壁に付着させ、定期的に電源をオフにした後、容器内壁からフラーレン含有煤を回収するようにしたフラーレン合成法およびその装置が提案されている。この製造法において、プラズマフレームの発生領域が小さいため、プラズマフレーム内では僅かな量の炭素原料のみが加熱されて少量の炭素蒸気が生成され、したがって、フラーレンの収率を向上させることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はフラーレンおよびカーボンナノチューブ（以下、フラーレンと総称する）を高収率で連続的に大量生産が可能なフラーレン製造法およびその装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のフラーレン製造法およびその装置において、ケーシング内にアークプラズマ室を有する密閉容器を収納してアークプラズマ室の上部および下部に棒状多相交流電極および中性電極をそれぞれ配置して、アークプラズマ室内に炭素原料を充填し、次いでアークプラズマ室を真空引きして不純物を除去した後、100乃至2500 Torrの圧力条件下でプラズマガスをアークプラズマ室に導入しながら、多相交流電極に多相交流電力を供給する。この状態で、アークプラズマ室の炭素原料の隙間内には複数の棒状電極と中性電極との間で必ず多相交流アークプラズマが発生するため、アークプラズマ室内に常時電離ガスが供給されていて、残る1アークが容易に再点弧する。このため、炭素原料の隙間でアークプラズマが安定して連続的に発生して炭素原料全体が均一に加熱されて大量の炭素蒸気と煤が生成される。アークプラズマ室の下端部にはマイクロフィルタが配置されていて、これにより煤がアークプラズマ室内に分離されてそこで滞留し、プラズマガスと炭素蒸気のみが排出される。次に、炭素蒸気は凝縮器で分離精製され、高次フラーレン及び低次フラーレンが回収される。このとき、分離されたプラズマガスは密閉容器の外周の排熱回収部で予熱されてアークプラズマ室内に循環される。

【0007】

【作用】本発明によれば、アークプラズマ室に連続的に炭素原料を供給しながら、プラズマガスの存在下でアークプラズマを安定して発生させて、炭素原料を均一に加熱して大量の炭素蒸気を連続的に生成することができる。炭素蒸気はアークプラズマ室の下部に着脱可能に装着された凝縮器で自動的に分離回収され、プラズマガスは再度予熱されてアークプラズマ室に循環される。このため、炭素原料からフラーレン及びカーボンナノチューブが連続的に大量生産可能となり、大幅なコストダウンが可能となる。

【0008】【実施例】図1に本発明の望ましい実施例によるフラーレン製造装置10が示される。フラーレン製造装置10は炭素原料投入装置12と、プラズマ反応装置14と、多相交流電源16と、凝縮器18とをそなえる。原料投入装置12は粉末状、ペレット状または塊状黒鉛あるいはカーボンパウダー等の炭素原料を貯蔵するホッパ20と、スクリュウフィーダ22と、ロータリバルブ24とを備え、プラズマ反応装置14内に炭素原料を連続投入する。炭素原料には鉄、ニッケル、コバルト、白金、ランタン、バリウム、ハフニウム、バナジウム、ガドニウム等の金属または金属酸化物からなる触媒金属が3:1の割合で混合され、この場合、高次フラーレンやカーボンナノチューブが生成される。例えば、炭素原料が粉末状カーボンと酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)パウダーとの混合物からなる場合は後述の如く、多種類の高次フラーレンが生成される。触媒金属として

は、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウムから選ばれたアルカリ金属を炭素原料に混合するとアルカリ金属内包フラーレンが得られる。アルカリ金属のうち、例えば、カリウムと、ホウ素化合物との混合物を炭素原料100重量部に対して約30重量部の割合で混合すると、KC57B3、KC56B4、KC55B5等の超電導材が得られる。また、ランタン酸化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とホウ素酸化物との混合物を炭素原料に混合すると、LaC59B、LaC80B2、La2C105B、La2C104B2、La4C123B、La4C122B2等が大量に得られる。さらに、プラズマガス中にHeガスと窒素ガスを混合して、炭素原料に酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)またはホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)を混合してプラズマ反応装置14で処理されると、窒化ホウ素ナノチューブが得られる。

【0009】プラズマ反応装置14は耐熱性のセラミックからなる円筒状絶縁ケーシング26と、その上端部にボルト30により装着された電極ホルダー28とを備える。絶縁ケーシング26には耐熱性密閉絶縁容器32が収納され、その中にアークプラズマ室34が形成されている。アークプラズマ室34の上部には電極ホルダー28で支持された棒状多相交流電極36、38、40が配置され、下部に中性電極42が配置される。密閉容器32の外周には冷却通路54、64からなる排熱回収部63が配置される。電極ホルダー28は原料投入装置12に接続された原料供給口50を備える。絶縁ケーシング26の上部にはプラズマガスとしてHe、Ar等の不活性ガスを導入するためのプラズマガス供給口52が配置される。絶縁ケーシング26はインレット74およびアウトレット76を備え、これらは冷却通路54、64に連通している。

【0010】絶縁ケーシング26の下端部を構成するフランジ部78にはボルト80を介してエンドプレート82が固定され、これらの間にシール材83が配置される。アークプラズマ室34の下端部には0.2乃至0.5μmの平均開口を有するマイクロフィルタ84が中性電極42およびエンドプレート82により支持されている。エンドプレート82は炭素蒸気アウトレット86を備える。

【0011】凝縮器18はエンドプレート82に着脱可能に装着されていて下端部にプラズマガスアウトレット87を有する円筒容器88を備え、その内部に高温回収部90と低温回収部92が収納される。高温回収部90および低温回収部92はそれぞれ高温凝縮容器94および低温凝縮容器96とを備える。高温凝縮容器94は冷却水インレット98およびアウトレット100と連通する環状冷却室102を備え、冷却水の流量および流速は凝縮容器94内の温度がC70等の高次フラーレンを高純度で分離精製するために420℃ないし460℃の範囲内となるように制御される。凝縮容器94内には間隔

において複数のバッフルプレート104、106、108が収納され、バッフルプレート104、106はそれぞれ外周部に複数の開口104a、108aを有し、バッフルプレート106は中央開口106aを有する。バッフルプレート104、106、108はこれらの表面に炭素蒸気を凝縮析出させ、高次フラーレンを高純度で分離精製する。このとき、低次フラーレンの炭素蒸気とプラズマガスは高温凝縮容器94の底部に形成された連通口110から低温凝縮容器96内に導入される。低温凝縮容器96は冷却水インレット112およびアウトレット114と連通する環状冷却室116を備える。低温凝縮容器96は複数のバッフルプレート118、120、122を備え、C60等の低次フラーレンを高純度で分離精製するため300℃ないし380℃の温度範囲となるように制御される。バッフルプレート118、120、122はそれぞれ開口118a、120a、122aを備える。

【0012】凝縮器18の底部には分離された低次フラーレンとプラズマガスとを分離するための0.2ないし0.5μmの平均開口を有するマイクロフィルタ124が配置され、プラズマガスがアウトレット87から導出される。アウトレット87はポンプ126を介してインレット74に接続される。プラズマガスは排熱回収部63で予熱されてアウトレット76を経て管路128からプラズマガス供給口52を経てアークプラズマ室34内に循環される。プラズマガスアウトレット87とポンプ126との間には三方弁132を介して真空ポンプ134に接続され、真空引きされた後、He等の不活性ガスがHeタンク140、ポンプ142およびバルブ144を経てプラズマガスとして閉回路内に導入され、アークプラズマ室34内が100ないし2000 Torrの圧力範囲となるように調整される。符号136、140はそれぞれシール部材を示す。

【0013】次に、図1のフラーレン製造装置10の作動ならびに本発明のフラーレン製造法につき説明する。第一工程において、絶縁ケーシング26内密閉容器32内に形成されたアークプラズマ室34に棒状多相交流電極36、38、40と中性電極42とを配置する。第二工程において、スクリュウフィーダ22およびロータリバルブ24を介して原料供給口50からアークプラズマ室41内に炭素原料粉末と、一例として、La2O3パウダ(0.6μm)からなる金属触媒を3:1の割合で混合したものを充填する。第三工程において、三方切換弁132を介して真空ポンプ134により真空排気して、Heガスを200ないし2000 Torrになるまで充填する。次に、凝縮器18に冷却水を供給しながら、ポンプ126を駆動してHeガスを排熱回収部63を通過させた後、ガス供給口52を経てアークプラズマ室34内に導入する。第四工程において、三相交流電源16から三相交流電極36、38、40と中性電極42

との間に、出力周波数50-60Hz、出力電圧30-150V、出力電流100-200Aの三相交流電力が給電される。このとき、Heガスの存在下で棒状電極36、38、40のうち、2つの棒状電極と3つの棒状電極から交互に中性電極42に電流が流れ、炭素原料の隙間に多相交流アークプラズマが発生する。三相交流電流の位相に応じて、プラズマアークの発生位置が連続的に変化し、炭素原料の隙間には常時多量の電離イオンが存在するため、プラズマアークが常に安定して発生する。このため、炭素原料とLa2O3パウダが均一に加熱されてこれらの蒸気と煤が発生する。これらの蒸気はアークプラズマ室内34で互いに反応してC60、LaC60、LaC70、LaC74、LaC84、LaC90、LaC100、LaC104、LaC110が生成される。第五工程において、煤はマイクロフィルタ84で分離されて蒸気とプラズマガスとの混合ガスがアウトレット86から排出される。第六工程において、混合ガスは高温回収部90で約450℃で冷却され、C70以上の高次フラーレンがバッフルプレート104、106、108上に凝縮析出する。次に、C60、LaC60等の低次フラーレンの蒸気は高温回収部90の連通口110から低温回収部92に流入し、ここで、約350℃で凝縮され、バッフルプレート118、120、122に凝縮析出する。このようにして、プラズマガスは炭素蒸気から分離され、マイクロフィルタ124を経てアウトレット87からポンプ126で吸引され、排熱回収部63で予熱された後、ガス供給口52からアークプラズマ室34内に循環される。以後、このサイクルが連続的に繰り返される。

【0014】連続運転の後、三相交流電源16をオフにして、凝縮器18を絶縁ケーシング26から取り外して高温回収部90および低温回収部92からそれぞれ高次フラーレンおよび低次フラーレンを回収する。

【0015】上記実施例において、三相交流電極もしくは絶縁ケーシングに温度センサを装着して温度信号を発生させ、コンピュータに記憶させた最適基準温度信号と比較してインバータからなる三相交流電源の出力周波数を所定レベルに制御することによりアークプラズマ室34内の昇華温度を常時安定したレベルに維持する事が可能となり、炭素原料から安定してフラーレンおよびカーボンナノチューブを大量生産可能となる。

【0016】

【発明の効果】以上より明らかなように、本発明によれば、安価な炭素原料からフラーレンおよびカーボンナノチューブを連続的に低コストで大量生産することが可能となり、実用上の貢献度大である。

【図面の簡単な説明】

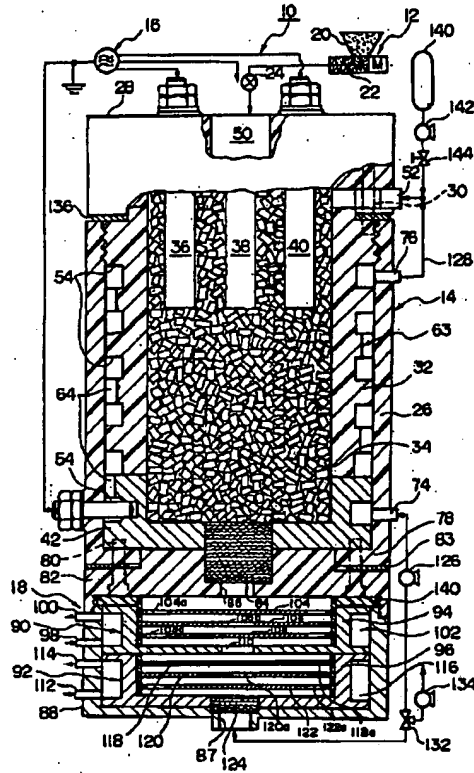
【図1】本発明の望ましい実施例によるフラーレン製造装置の断面図を示す。

【符号の説明】

12炭素原料投入装置、14プラズマ反応装置、16多  
相交流電源、18凝縮器、36、38、40三相交流電  
極、42中性電極、63排熱回収部、84マイクロフィル\*

\*た、90高温回収部、92低温回収部、126ポンプ、  
134真空ポンプ

【図 1】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**